

## PRODUCTION OF SILICON-CONTAINING RESIN

**Patent number:** JP6172473  
**Publication date:** 1994-06-21  
**Inventor:** MATSUMURA KOUZABUROU; WATANABE KENICHI;  
KAKIUCHI HIDEAKI  
**Applicant:** CHISSO CORP  
**Classification:**  
- **international:** C08F299/08; C08F212/08; C08F220/18; C08F230/08;  
C09D143/04  
- **european:**  
**Application number:** JP19920351342 19921207  
**Priority number(s):** JP19920351342 19921207

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6172473

**PURPOSE:** To provide a process for producing a silicon-containing resin having excellent long-term stain resistance and storage stability without deteriorating the strong points of silicon-containing resin.

**CONSTITUTION:** A silicon-containing resin is produced by radically polymerizing (a) at least one kind of monomer selected from acrylic acid esters, methacrylic acid esters and styrenes, subsequently charging the polymerization system with a mixture composed of (b) at least one kind of polysiloxane macromonomer containing vinyl group, (c) a mixture of at least one kind of silane compound containing vinyl group and optionally further (d) at least one kind of polymerizable monomer having carboxylic acid group and carrying out the radical copolymerization in two steps.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172473

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号
C 0 8 F 299/08	M R Y	7442-4 J
212/08	M J X	7211-4 J
220/18	M L Y	7242-4 J
230/08	M N U	7242-4 J
C 0 9 D 143/04	P G L	7921-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平4-351342

(22)出願日 平成4年(1992)12月7日

(71)出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72)発明者 松村 功三郎

神奈川県横浜市金沢区乙輔町10番1号

(72)発明者 渡辺 健一

神奈川県横浜市金沢区乙輔町10番2号

(72)発明者 堀内 秀明

埼玉県北葛飾郡庄和町光島358番地49

(74)代理人 弁理士 野中 克彦

(54)【発明の名稱】 ケイ素含有樹脂の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ケイ素含有樹脂の長所を損なうことなく、長期にわたる耐汚染性および保存安定性に優れたケイ素含有樹脂の製造法を提供する。

【構成】 (a) アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びステレン系から選ばれる少なくとも1種のモノマーをラジカル重合した後に、引き続き (b) 少なくとも1種のビニル基含有ボリシロキサンマクロモノマー、(c) 少なくとも1種のビニル基含有シリカ化合物モノマーの混合物、もしくはさらに (d) 少なくとも1種のカルボン酸基を有する重合性モノマーを加えた混合物を重合系に添加し、2段階でラジカル共重合することによりケイ素含有樹脂を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びステレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b) 少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー、及び(c) 少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマーの共重合によりケイ素含有樹脂を製造する方法において、モノマー成分(a)をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分(b)及びモノマー成分(c)の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合を行うことを特徴とするケイ素含有樹脂の製造方法。

【請求項2】 (a) アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びステレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b) 少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー、(c) 少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマー、及び(d) 少なくとも1種のカルボン酸基を有する重合性モノマーの共重合によりケイ素含有樹脂を製造する方法において、モノマー成分(a)をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分(b)、モノマー成分(c)、及びモノマー成分(d)の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合を行うことを特徴とするケイ素含有樹脂の製造方法。

【請求項3】 ラジカル共重合反応により得られる共重合体の重量平均分子量が、5000乃至300000であることを特徴とする請求項1もしくは請求項2のいずれかに1項記載のケイ素含有樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はケイ素含有樹脂の製造方法に関する。特に長期耐汚染性および保存安定性に優れたケイ素含有樹脂の製造方法を提供するものであり、このケイ素含有樹脂は塗料用のベース樹脂として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ポリシロキサンマクロモノマー及びシラン化合物モノマーを(メタ)アクリルモノマーと共に共重合せることにより、耐汚染性及び無機材料の塗剤としたときの無機材料に対する密着性に優れたケイ素含有樹脂が製造できることは知られている。(特開昭61-78806号公報)。しかしながら、該ケイ素含有樹脂は屋外において暴曇された場合、ある程度の期間であれば被膜破壊の美観を維持することが可能であるが、長期に渡ってその美観を維持することは難しく、耐汚染性の長期持続性の面で劣っていた。また樹脂骨格中に加水分解可能なシリル基を有するため、保存中に、系内に存在する水分および系外から混入する水分と反応することにより粘度が上昇し、塗装が困難になるなどの問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は等は該ケイ素含有樹脂の有する長所、すなはち耐汚染性および無機材料に対する密着性を損なうことなく、長期に渡る耐汚染性の維持および保存安定性に優れたケイ素含有樹脂を得るべく観察研究した。その結果、(a) アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びステレン類から選ばれる少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー、(c) 少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマーの混合物もしくはさらに(d) 少なくとも1種のカルボン酸基を有する重合性モノマーを加えた混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合することにより得られるケイ素含有樹脂が上記課題を解決することを見だし本発明を完成した。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は下記(1)～(3)で示す構成を有する。

(1) (a) アクリル酸エステル類、メタクリル酸エ

2) テル類、及びステレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b) 少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー、及び(c) 少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマーの共重合によりケイ素含有樹脂を製造する方法において、モノマー成分(a)をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分(b)及びモノマー成分(c)の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合を行うことを特徴とするケイ素含有樹脂の製造方法。

(2) (a) アクリル酸エステル類、メタクリル酸エ

3) テル類、及びステレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b) 少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー、(c) 少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマー、及び(d) 少なくとも1種のカルボン酸基を有する重合性モノマーの共重合によりケイ素含有樹脂を製造する方法において、モノマー成分(a)をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分(b)、モノマー成分(c)、及びモノマー成分(d)の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合を行うことを特徴とするケイ素含有樹脂の製造方法。

(3) ラジカル共重合反応により得られる共重合体の重量平均分子量が、5000～300000であることを特徴とする前記第(1)項もしくは第(2)項記載のケイ素含有樹脂の製造方法。

これらの構成により、長期に渡る耐汚染性の維持及び保存安定性に優れたケイ素含有樹脂を製造することができる。なお、重量平均分子量はグルバーミエイションクロマトグラフィー(GPC法)により測定したもので、ボリスチレン換算である。

【0004】 つぎに本発明を詳しく述べる。本発明の

50 特徴は、次に具体例を挙げるモノマー成分(a)～

3

4

(c) もしくはモノマー成分 (a) ~ (d) の共重合に際して、2段階にラジカル重合せしめることによりケイ素含有樹脂を製造することにある。モノマー成分 (a)

としては、アクリル酸エチル類、メタクリル酸エチル類及びステレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマーを全量體の50~95重量%使用する。使用割合がその範囲外ではケイ素含有樹脂の物性が不良となるおそれがある。また、成分 (a) としてステレン類だけだと耐候性が多少劣るのでアクリル酸エチル類およびメタクリル酸エチル類から選ばれる少なくとも1種のモノマーを同時に使用したほうが樹脂として好ましい結果が得られる。アクリル酸エチル類およびメタクリル酸エチル類は、エボキシ基および/または水酸基を含有しているものも好適に使用できる。成分 (a) の具体例

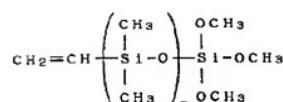
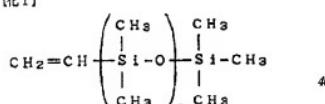
としてはアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシルのようなアクリル酸エチル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸グリジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリルのようなメタクリル酸エチル類、およびステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、クロロメチルスチレンのようなステレン類が挙げられる。

[0005] モノマー成分 (b) としては、ビニル基を含有したポリロキサンマクロモノマーの少なくとも1種を全量體の0.1~20重量%使用する。使用割合が0.01%未満では耐汚染性が不良となるおそれがあり、20%を超えると本発明のケイ素含有樹脂のに

更に熱収縮を形成される場合、樹脂間における接着性(強度補修性)が不良になるおそれがある。モノマー成分 (b) としては、重量平均分子量が1000~10000の化合物が好ましく、下記に示す。(式中nは正の整数である。)

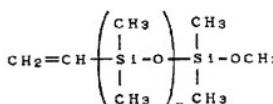
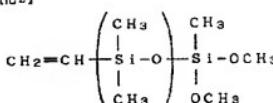
[0006]

[化1]



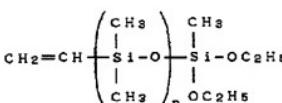
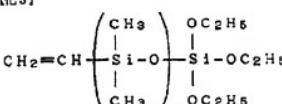
[0007]

[化2]



[0008]

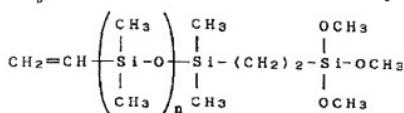
[化3]



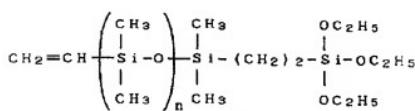
[0009]

[化4]

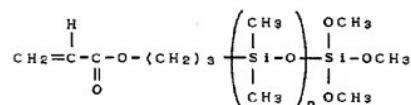
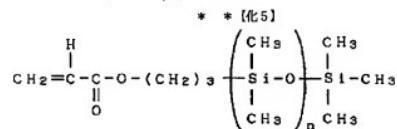
5



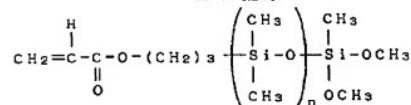
6



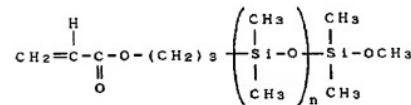
[0 0 1 0]



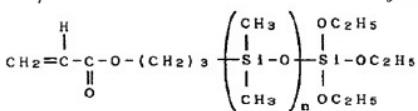
[0 0 1 1]



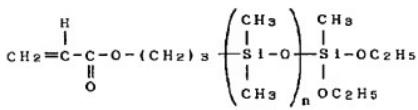
[0 0 1 2]



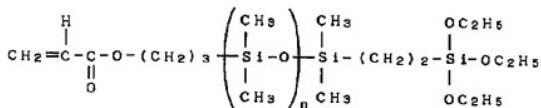
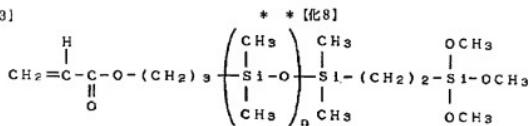
7



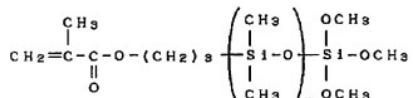
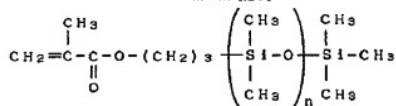
8



[0013]



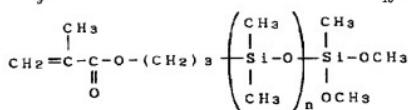
[0014]



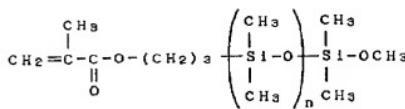
[0015]

[化10]

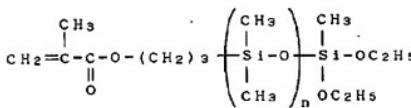
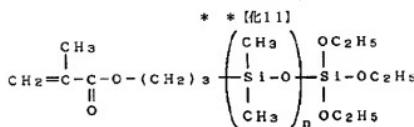
9



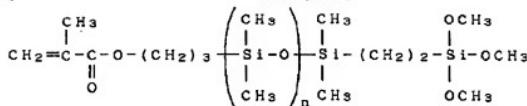
10



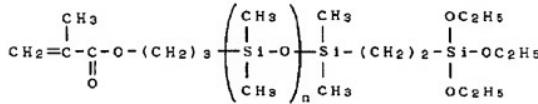
[0016]



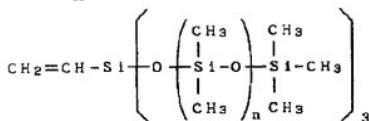
[0017]



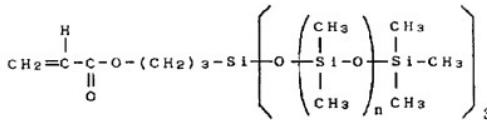
[0018]



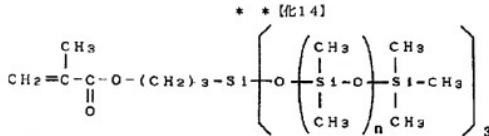
17



12



[0019]



\* \* 【化14】

【0020】また、これらモノマー成分中のS1-CH<sub>2</sub>基のCH基の1部をフェニル基に交換したもののでもよい。また、これ以外にも少なくとも1個のビニル基を有し、重量平均分子量1000～100000のポリシリコサンマクロモノマーであれば使用可能である。ビニル基が2個以上のものを使用するときは1個のものより使用割合は少ないとするほうが望ましい。

[0021]モノマー成分(c)としては、ビニル基を含有するシラン化合物の少なくとも1種を単量体の1.0～30重量%を使用する。使用割合が1.0～0.5%未満では得られるケイ素含有樹脂の硬化性が選択する可能性があり、硬化後の樹脂の耐溶剤性も劣るおそれがある。使用割合が3.0%を超えると保存安定性が不良となるおそれがある。ビニル基含有シラン化合物は、ビニル基以外にケイ素原子に直結し、加水分解性の官能基を1個、2個又は3個有するものである。これらの官能基としては、特に限定しないが、後述数1ないし4のアルゴキシンが使用しやすく、かつ好ましい結果が得られる。こののようなビニル基を含有するシラン化合物の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリルス(2-メトキシエキトキシ)シラン、ジメチルビニルメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、スマルビニルエキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピリトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピメタジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメタジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメタジメトキシシラン。

30 【0022】モノマー成分(d)としてはカルボン酸基を有する重合性モノマーの1種を単量体の0～5重量%使用する。使用割合が5%を超えると保存安定性が不良となるおそれがある。このモノマー成分(d)は、これを成分(b)および(c)と同時に重合時に添加し、共重合することにより、得られるケイ素含有樹脂の無機材料に対する密着性、樹脂耐久との相容性、耐酸分散性の向上を図ることができる性質を有する。また、モノマー成分(d)を加えないで混合させたケイ素含有樹脂は、加えて重合した樹脂より保存安定性は向むく傾向にある。また、このモノマー成分(d)は、モノマー成分(a)の少なくとも一種として、エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマーおよび/または水酸基含有(メタ)アクリルモノマーを使用した場合、これらの官能基と加熱により熱交換されることもできる。モノマー成分(d)の具體例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびイタコン酸等挙げることができる。なお、無水マレイン酸のような強酸無水物も使用することが可能である。

【0023】本発明は、以上の(a)～(c)もしくは  
50 (a)～(d) 部のモノマー成分を、(a)をラジカル

重合させた後に、引き続き (b)、(c) を 2段階でラジカル共重合させるか、もしくは引き続き (b)、(c)、(d) を 2段階でラジカル重合させることを特徴とする。重合の形式は特に規定されないが、溶剤存在下の溶液重合が実施し易くかつ好ましい結果が得られる。すなわち、攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えた反応容器に、反応溶剤を仕込みおき、50～150℃の温度で、(a) 成分およびラジカル発生剤を混合したものをモノマー滴下槽から反応容器に徐々に滴下して反応させた後、引き続き (b) 成分、(c) 成分およびラジカル発生剤を混合したもの滴下するか、該 (b)、(c) 成分、ラジカル発生剤および (d) 成分を混合したもの滴下して反応させるのが好ましい。ラジカル発生剤としては、ベンゾイルパーキサイド、t-ブチルパーキソベンゾイルエーテル、t-ブチルパーキソベンゾイルエーテル有機過酸化物やアソビスイソブロニトリル、アソビスマスチルパレロニトリル等のアゾ化合物が好適に使用できる。

【0024】反応溶剤としては、得られる共重合体が溶解しうる溶剤であれば特に制限なく、炭化水素系(トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなど)、アルコール類(メタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなど)、酢酸エチル類(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、エーテル類(エーテルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブセテート、ブロビングリコールメチルエーテル、ブロビングリコールメチルエーテルアセテートなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトアルコールなど)が挙げられる。また、これら溶剤を2種類以上を組み合わせて使用することもできる。反応時間(フィード時間)は、2段階で共重合する場合、通常第1段目のモノマーフィード量を第2段目のモノマーフィード量よりも多くする場合が多いので、第一段目の方が第2段目よりも長いのが一般的である。第1段目の反応時間は1～10時間で好ましく、より好ましくは2～6時間である。これにたいし、第2段目の反応時間は、1～5時間で好ましく、より好ましくは1～3時間である。更に、全モノマー・フィード終了後、必要に応じてラジカル発生剤を追加充填し、数時間加熱を続けてもよい。反応時の圧力は、特に規定はされないが、常圧で反応を行うのが有利である。

【0025】本発明において、第一段目で成分(a)を重合した後に、引き続き成分(b)、(c)もしくは引き続き成分(b)、(c)および(d)を2段階で共重合することにより、得られるケイ素含有樹脂の耐汚染性の長期持続性および保存安定性を向上させることができる。2段階重合の代わりに、モノマー成分(a)、(b)、(c)、(d)を混合し、1段階でランダム共重合させ

た場合、耐汚染性の長期持続性および保存安定性は大幅に劣ることになる。モノマー成分(a)のみと、モノマー成分(b)、(c)もしくはモノマー成分(b)、(c)、(d)をそれぞれ別個に重合した後に、2者をブレンドしても相溶性が悪く、白濁してしまうことも多く、好ましい結果は得られない。モノマー成分(a)、(b)を混合し重合した後に、引き続きモノマー成分(c)もしくはモノマー成分(c)、(d)を2段階で共重合したケイ素含有樹脂は、保存安定性は向上するけれども、耐汚染性の面で好ましくない。これに対して、モノマー成分(a)、(c)を混合し、重合した後に、引き続きモノマー成分(b)、または引き続きモノマー成分(b)、(d)を2段階で共重合したケイ素含有樹脂は、耐汚染性の持続性は向上するけれども、保存安定性の面で好ましくない。モノマー成分(a)、(c)および(d)とを混合して共重合すると、分子量の大きな高重合物が多く生成し、粘度が上昇するのみならず保存安定性も低下し、好ましい結果を得られない。このように、モノマー成分(a)～(d)を本発明の2段階共重合以外の方法で重合しても、ケイ素含有樹脂の長所を損なうことなく、長期に渡る耐汚染性の維持および保存安定性に優れたケイ素含有樹脂を得ることはできない。

【0026】本発明のケイ素含有樹脂の重合度は、重疊平均分子量が5000～3000000することが望ましい。重合度は、ラジカル発生剤の種類および使用量、重合温度および連鎖移動剤の使用によって調節することができる。連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカバタン、t-ドデシルメルカバタンおよびアーメルカブトプロピルトリメトキシシリラン等が好適に使用できる。重疊平均分子量が5000未満では、未重合のモノマーが残存し易く、また、該重合体の粘度が低すぎて塗料とした場合に作業性が良好とはいえない場合が多い。一方、重疊平均分子量が3000000を超える場合には逆に粘度が高すぎるために、作業性が不良となる場合が多い。また、塗装後の塗膜の耐熱性が低下する傾向が生じる。

【0027】以上のようにして、本発明に係るケイ素含有樹脂が得られる。本発明のケイ素含有樹脂は、常温から300℃での任意の温度で硬化させることができるため、無機材料に限らず低温硬化が望まれる木工用、プラスチック用等の塗料用のベース樹脂にも利用できる。本発明は成分(a)のラジカル重合後、引き続き成分(b)、(c)、(d)もしくは引き続き成分(b)、(c)、(d)を重合せしめる2段階共重合方式を採用することにより、前述した1段階重合の場合、または成分(a)と(b)もしくは(a)と(c)を混合し1段階目として共重合した場合に生じる耐汚染性の持続性や保存安定性の不如の問題、別個重合のブレンドの場合の相溶性の欠点や白濁の問題等の不整合な問題を生ずることなく、長期に渡る耐汚染性の維持および保存安定性に

優れたケイ素含有樹脂ができる。また、モノマー成分(d)を加えた場合に生じ易い高重合物の生成、粘度の上昇および保存安定性の低下も防止できるのである。

【0028】以下、本発明を実施例により具体的かつ詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の部はいずれも重量部を表すものである。

## 【0029】

## 【実施例】

## 合成例1



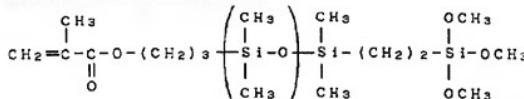
【0031】 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリトキシシラン15部、アクリル酸1部およびベンゾイルバーオキサイド0.2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量6000の重合体Aを得た。

## 【0032】合成例2

アクリル酸(モノマー成分(d))を使用しない以外は、合成例1と同様に重合し、重量平均分子量6000の重合体Bを得た。

## 【0033】合成例3

搅拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付※



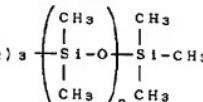
【0035】 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジトキシシラン15部、アクリル酸1部およびベンゾイルバーオキサイド0.2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量70000の重合体Cを得た。

## 【0036】合成例4

搅拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付いたフ拉斯コに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100°Cに加熱した。窒素雰囲気下、フ拉斯コ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリシル15部、アクリル酸n-ブチル20部、ステレン10部およびベンゾイルバーオキサイド0.3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに引き続き下記に示すビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー5部(重量平均分子量: 5500)、

## 10 【0030】

## \* 【化15】

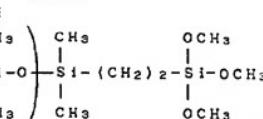


※けたフ拉斯コに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100°Cに加熱した。窒素雰囲気下、フ

ラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリシル15部、アクリル酸n-ブチル20部、ステレン10部およびベンゾイルバーオキサイド0.3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに引き続き下記に示すビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー5部(重量平均分子量: 6000)、

## 【0034】

## 【化16】

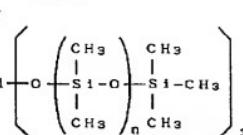


★スコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリセロキシエチル15部、アクリル酸n-ブチル20部、ステレン10部およびベンゾイルバーオキサイド0.3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに、引き続き下記に示すビニル基含有ポリシロキサ

ンマクロモノマー5部(重量平均分子量: 5500)、

## 【0037】

## 【化17】



【0038】 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリトキシシラン15部、アクリル酸1部およびベンゾイルバーオ

キサイド0、2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量65000の重合体Dを得た。

## 【0039】合成例5

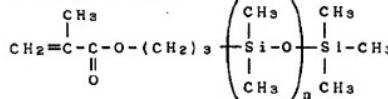
操作装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、ステレン10部、下記に示すビニル基含有ポリシリカキサンマクロモノマー5部（重量平均分子量：5500）。



【0041】 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメタクリル酸15部、アクリル酸1部およびベンゾイルバーオキサイド0、5部の混合液を4時間かけて滴下し、その後同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量9000の重合体Eを得た。

## 【0042】合成例6

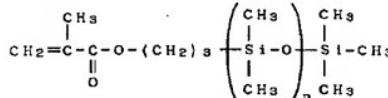
操作装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、ステレン10部、下記に示すビニル基含有ポリシリカキサンマクロモノマー5部（重量平均分子量：5500）。



【0044】およびベンゾイルバーオキサイド0、3部の混合液を2時間かけて滴下した。さらに、引き続ぎ $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリキシレン15部、アクリル酸1部およびベンゾイルバーオキサイド0、2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量60000の重合体Fを得た。

## 【0045】合成例7

操作装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、ステレン10部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリキシレン15部、およびベンゾイルバーオキサイド0、3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに、引き続ぎ下記に示すビニル基含有ポリシリカキサンマクロモノマー5部（重量平均分子量：5500）。



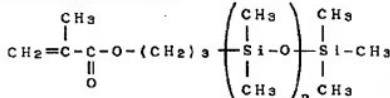
【0047】アクリル酸1部およびベンゾイルバーオキサイド0、2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量8000の重合体Gを得た。

## 【0048】合成例8

イ) 操作装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、ステレン10部およびベンゾイルバーオキサイド0、3部の混合液を3時間かけて滴下し、その後同温度3時間反応を続け、重量平均分子量5500の重合体を得た。

19

□ 摺拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を摺拌しながら、下記に示すビニル基含\*



【0050】γ-メタクリロキシプロピルトリメチキシラン70部、アクリル酸5部およびベンゾイルペーパーキサイド2、0部の混合液を1時間かけて滴下し、その後同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量1200の重合体を得た。その後(イ)の重合で得られた重合体80部(2)の重合で得られた重合体20部をブレンドし、重合体Hを得た。

## 【0051】実施例1～4

合成例1～4で得られた重合体A、B、CおよびDをそれぞれ等量のキシレンで希釈し、希釈液をステンレス板(SUS430BA)上に乾燥膜厚10μmになるように塗装し、180℃で30分焼き付けた。次いで、得られた試験板を用いて下記に示す各試験項目について性能試験を行った。その結果を表1に示す。

## 比較例4～7

合成例4～7で得られた重合体E、F、GおよびHを用い、実施例と同様の方法で試験板を作成した。次いで、得られた試験板を用いて実施例と同様の試験を行った。

その結果を表1に示す。

## 【0052】試験項目および試験法

## 外観

試験板の外観を目視にて判定した。

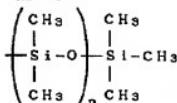
- 無色透明
- × 白濁不均一
- △ 船筆硬度

20

\*有ポリシリコンマクロモノマー25部(重量平均分子量:5500)、

【0049】

【化21】



JISK5400に準拠して行った。

## 付着性

試験板を用いた基板目剥離テスト(1mm幅にカッターナイフで100箇のマス目を陥落に作り、得られる基板目に対してセロファンテープで3回剥離操作を繰り返す。)を行い剥離せずに付着している数を示した。

## 耐熱水性

試験板を蓋付き沸騰水容器で沸騰水に5時間浸漬後判定した。

20 ○まったく変化なし

× 白化等の変化あり

## 耐汚染性(初期)

試験板に油性のマジックインキでマークイングし、1時間放置後トルエンを用いて拭き取り判定した。

○まったく跡がつかない

△ わずかながら跡が残る

× 明らかに跡が残る

## 耐汚染性(暴露後)

6ヶ月間屋外暴露(横浜市)した試験板を用い、上記の30耐汚染性(初期)と同様の試験を行った。

## 安定性

50ccサンプル瓶に重合体A～Gをそれぞれ40cc取り、50℃で放置しゲル化に要する時間を観察した。

【0053】

【表1】

表 1

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8
重合体	A	B	C	D	E	F	G	H
外観	O	O	O	O	O	O	O	X
粘度	2H	2H	3H	2H	2H	2H	2H	H
付着性	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100	80 / 100
耐熱水性	O	O	O	O	O	O	O	X
耐汚染性 (初期)	O	O	O	O	O	O	O	△
耐汚染性 (最終)	O	O	O	O	X	X	O	X
安定性	>10日	>10日	>10日	>10日	<5日	>10日	<5日	<3日

【0054】表1から明らかなように、本発明により得られたケイ素含有樹脂は、耐汚染性の持続性および保存安定性の双方に優れていることが判る。

#### 【0055】

【発明の効果】以上のように、本発明はモノマー成分(a)をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分(b)、(c)、もしくは引き続きモノマー成分

(b)、(c)、(d)の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合することにより、ケイ素含有樹脂の長所を損なうことなく、耐汚染性の長期にわたる持続性および保存安定性の双方に優れたケイ素含有樹脂を製造することができる。本発明の方法に従って得られるケイ素含有樹脂は、耐汚染性および保存安定性が良好なことから、塗料用のベース樹脂として有用である。